

1018251

LITERATUR KOPIEN

20

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 07 957 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸
G 03 F 7/029
C 08 F 2/50
C 09 D 17/00
C 07 F 9/53
// C 07 C 49/83

⑰ Aktenzeichen: 199 07 957.9
⑱ Anmeldetag: 24. 2. 99
⑲ Offenlegungstag: 2. 9. 99

DE 199 07 957 A 1

⑳ Unionspriorität:
483/98 27. 02. 98 CH

㉑ Anmelder:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

㉒ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

㉓ Erfinder:
Köhler, Manfred, 79108 Freiburg, DE; Contich,
Patrik, Aesch, CH; Leppard, David George, Marly,
CH

21503

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Pigmentierte photohärtbare Zusammensetzung
- ⑤5 Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend
- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 - (b) als Photoinitiator mindestens eine Mono-, Bis- oder Trisacylphosphinoxidverbindung oder eine Mischung von solchen Verbindungen mit einer α -Hydroxyketon-, α -Aminoketon- oder/und Benzolderivatverbindung
 - (c) mindestens einen optischen Aufheller, und
 - (d) mindestens ein Pigment, weisen eine überraschend gute Durchhärtung auf und eignen sich daher insbesondere als Beschichtungsmittel, wie z. B. Weißlacke.

DE 199 07 957 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft pigmentierte photohärtbare Zusammensetzungen, welche Acylphosphinoxidphotoinitiatoren und optische Aufheller enthalten und die insbesondere als Weißlackformulierungen Verwendung finden.

- 5 Mono-, Bis- und Trisacylphosphinoxide sind als Photoinitiatoren, insbesondere auch zum Härten von dicken pigmentierten Beschichtungen, in der Literatur bekannt. So werden beispielsweise im US Patent 4298738 Monoacylphosphinoxide, in den US Patenten 4737593 und 4792632 sowie in US 5399770 Bisacylphosphinoxide offenbart. Auch Photoinitiatorgemische aus Mono- und Bisacylphosphinoxiden mit α -Hydroxyketonen und Benzophenonen sind aus dieser Publikation bekannt. Die Beschreibung von Trisacylphosphinoxidverbindungen ist in WO 96/07662 zu finden. In der EP 741333 wird eine Kombination von Acylphosphinoxidverbindung mit einer optischen Aufheller Verbindung in unpigmentierten photopolymerisierbaren Zusammensetzungen beschrieben, wobei die Reaktivität der insbesondere in Imaging Systemen eingesetzten Zusammensetzung erhöht wird.

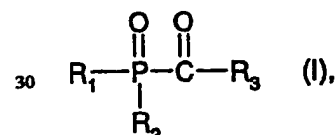
In der Technik, insbesondere bei der Herstellung von pigmentierten Lacken, besteht ein Bedarf an photohärtbaren Formulierungen, welche trotz hohem Pigmentanteil eine rasche und vollständige Durchhärtung aufweisen.

- 15 Es wurde nun gefunden, daß durch die Zugabe von optischen Aufheller Verbindungen zu pigmentierten photohärtbaren Formulierungen enthaltend Acylphosphinoxid-Photoinitiatoren die Aufhellerverbindungen als eine Art Sensibilisator wirken und die Durchhärtung solcher Formulierungen unerwarteterweise verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher Photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend

- 20 (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
 (b) als Photoinitiator mindestens eine Mono-, Bis- oder Trisacylphosphinoxidverbindung oder eine Mischung von solchen Verbindungen mit einer α -Hydroxyketon-, α -Aminoketon- oder/und Benzoinderivatverbindung
 (c) mindestens einen optischen Aufheller, und
 (d) mindestens ein Pigment.

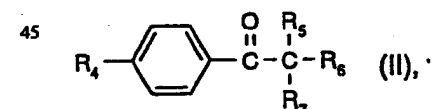
- 25 Die Mono-, Bis- oder Trisacylphosphinoxidverbindungen sind beispielsweise Verbindungen der Formel I



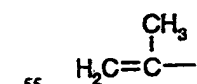
worin

- 35 R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl, durch Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und C_5 - C_{12} -Cycloalkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind oder R_1 und R_2 -COR₃ bedeuten;
 40 R_3 unsubstituiertes oder ein- oder fünffach mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkylthio und/oder Halogen substituiertes Phenyl ist.

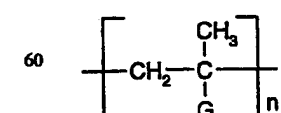
Bei den α -Hydroxyketon-, α -Aminoketon- und Benzoinderivatverbindungen handelt es sich um Verbindungen der Formel II



- 50 worin
 R_4 für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₈, Morpholino, SCH₃, eine Gruppe



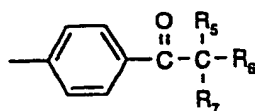
oder eine Gruppe



steht;

- 65 n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G für den Rest



steht;

R₅ Hydroxy, C₁-C₁₆-Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl darstellt;

R₆ und R₇ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Benzyl, C₁-C₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl, bedeuten, oder R₆ und R₇ zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1-20 steht;

wobei R₅, R₆ und R₇ nicht alle gleichzeitig C₁-C₁₆-Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m-C₁-C₁₆-Alkyl bedeuten; und

R₈ Wasserstoff,



ist; ist.

C₁-C₁₈-Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ oder C₁-C₄-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkyl und C₁-C₆-Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₂-C₁₈-Alkyl, das ein oder mehrmals durch nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-7 oder 1 oder 2 mal durch -O- unterbrochen. Dabei sind die O-Atome jeweils durch mindestens ein Methylengruppe getrennt. Es ergeben sich z. B. Struktureinheiten wie -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -(CH₂CH₂O)_y-CH₃, mit y = 1-8, -(CH₂CH₂O)₇-CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₃.

C₁-C₁₈-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₁₂, C₁-C₈, C₁-C₆ oder C₁-C₄-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyl-oxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₄-Alkoxy sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₁-C₁₂-Alkylthio steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₈, C₁-C₆ oder C₁-C₄-Alkylthio und bedeutet z. B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, Pentythio, Hexylthio, Heptylthio, 2,4,4-Trimethylpentythio, 2-Ethylhexylthio, Octylthio, Nonylthio, Decylthio oder Dodecylthio, insbesondere Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, sec-Butylthio, iso-Butylthio, tert-Butylthio, vorzugsweise Methylthio. C₁-C₈-Alkylthio ist ebenfalls linear oder verzweigt und hat z. B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet z. B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

C₂-C₈-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt sein und sind beispielsweise C₂-C₆ oder C₂-C₄-Alkenyl. Beispiele sind Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl oder 1-Octenyl, insbesondere Allyl. Mit Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl ist insbesondere Benzyl.

Substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl ist ein- bis fünffach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert. R₃ als substituiertes Phenyl ist insbesondere zwei- oder dreifach substituiert.

Bevorzugte Substituenten für R₁, R₂ und R₃, als Phenyl, Naphthyl und Biphenyl sind C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, und Chlor. Besonders bevorzugt ist R₃ z. B. 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl oder 2,6-Dimethoxyphenyl.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in US 4298738, 47 37 593 und 47 92 632, der GB 2259704 und in WO 96/07662 beschrieben. Einige dieser Verbindungen sind im Handel erhältlich.

Auch einige Verbindungen der Formel II sind im Handel erhältlich. Ihre Herstellung erfolgt nach bekannten Methoden und ist z. B. EP 3002, EP 284561 und EP 805152 zu entnehmen. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel II ist beispielsweise in der EP 161 463 beschrieben.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl, durch Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder C₅-C₁₂-Cycloalkyl darstellen, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und C₅-C₁₂-Cycloalkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylthio und/oder C₁-C₈-Alkoxy substituiert sind bedeuten; und

R₃ unsubstituiertes oder ein- oder fünffach mit C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylthio und/oder Halogen substituiertes Phenyl ist.

In weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der Formel I Monoacylp-

hosphinoxide.

In anderen bevorzugten Zusammensetzungen sind in den Verbindungen der Formel I R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiertes Phenyl.

- 5 Interessant sind auch Zusammensetzungen, worin in den Verbindungen der Formel I R_3 zwei- oder dreifach mit C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl ist.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, worin in den Verbindungen der Formel II R_4 für Wasserstoff, - $OCH_2CH_2OR_8$, Morpholino oder SCH_3 steht;

R_5 Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino oder Dimethylamino darstellt;

- 10 R_6 und R_7 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Benzyl oder C_1 - C_{16} -Alkoxy bedeuten, oder R_6 und R_7 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden; wobei R_5 , R_6 und R_7 nicht alle gleichzeitig C_1 - C_{16} -Alkoxy; und R_8 Wasserstoff ist.

Bevorzugt sind insbesondere auch Zusammensetzungen, worin die Verbindung der Formel II ein α -Hydroxyketon ist.

- 15 Bevorzugte Verbindungen der Formeln II sind α -Hydroxycyclohexylphenyl-keton oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan oder Benzildimethylketal.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid.

- 20 Bevorzugt sind weiterhin Zusammensetzungen, worin in der Formel II R_6 und R_7 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden und R_5 für Hydroxy steht.

- Wichtig sind auch Zusammensetzungen worin in den Verbindungen der Formel II R_6 und R_7 gleich sind und für Methyl stehen und R_5 Hydroxy oder i-Propoxy ist.

Der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit Verbindungen der Formeln II beträgt 5 bis 99%, z. B. 20-80%, bevorzugt 25 bis 75%.

Interessant sind auch Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiatormischungen der Formeln I und II enthalten, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

- 30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens einen optischen Aufheller, d. h. sie können einen aber auch mehrere, z. B. eine oder zwei solcher Verbindungen enthalten.

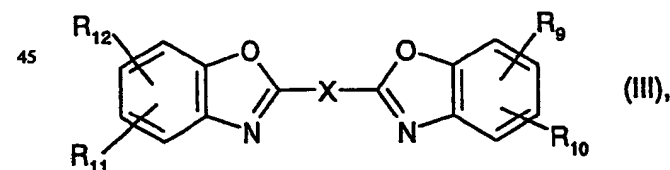
Die als Komponente (c) in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu verwendenden optischen Aufheller können aus den verschiedensten in der Technik bekannten Klassen stammen.

- 35 So sind z. B. solche aus den Gruppen der Pyrazoline, Stilbene, z. B. 4,4'-Bis-(diphenyltriazinyl)-stilben, Triazine, Thiazole, Benzoxazole, Xanthone, Triazole, z. B. Stilbenyl-naphthotriazol, Oxazole, z. B. Bis(benzoxazol-2-yl)-derivate, Thiophene, z. B. Bisbenzoxazolyl-thiophene und Cumarine geeignet.

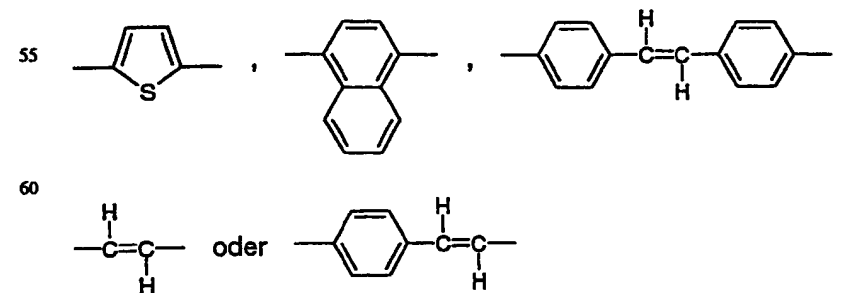
Weitere Beispiele sind den US Patenten 2784183 und 36 44 394 zu entnehmen. Beispiele sind auch in R.L. Allen, Colour Chemistry, Seiten 278-286, Nelson, 1971 enthalten.

- 40 Bevorzugt sind 2,2'-(Thiophendiyl)-bis-(t-butyl-benzoxazol), 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1',2',4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäurephenylester, 7-(4'-Chloro-6''-diethylamino-1',3',5'-triazin-4'-yl)amino-3-phenyl-cumarin und 2,5-Bis(6,6'-bis(t-butyl)-benzoxazol-2-yl)-thiophen.

Die optischen Aufheller sind insbesondere Verbindungen der Formel III



50 worin
X für die Gruppe



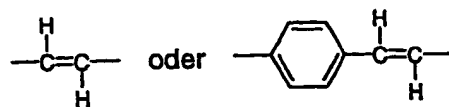
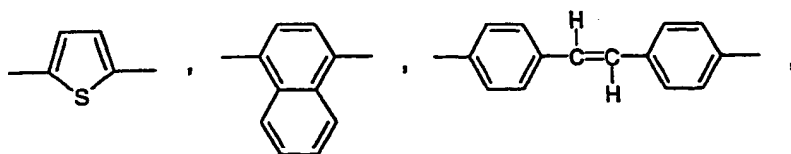
65

steht; und

R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, durch $-COO-C_1-C_8$ -Alkyl, insbesondere $-COOCH_3$ und $-COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$, substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, $-COO-C_1-C_{20}$ -Alkyl oder α,α -Dimethylbenzyl

sind.

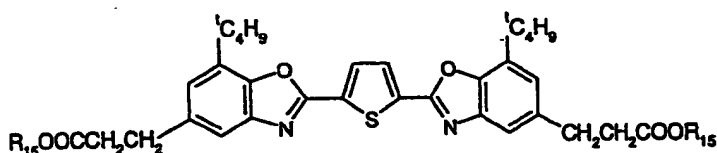
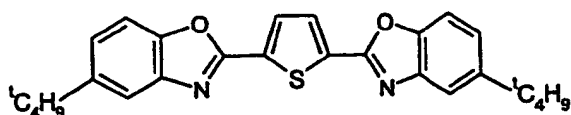
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, worin X für eine Gruppe



steht; und

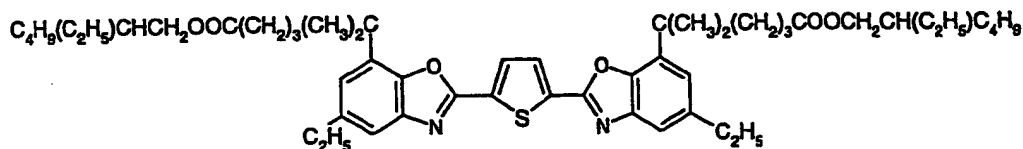
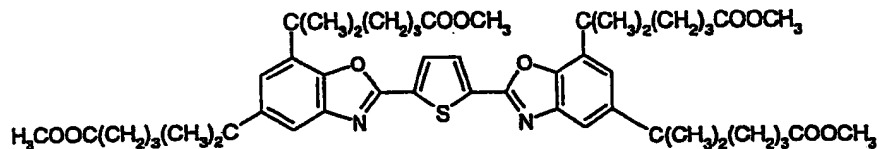
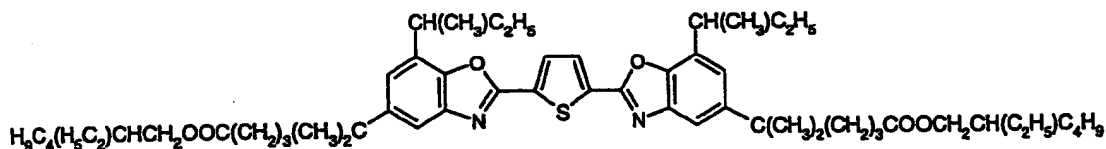
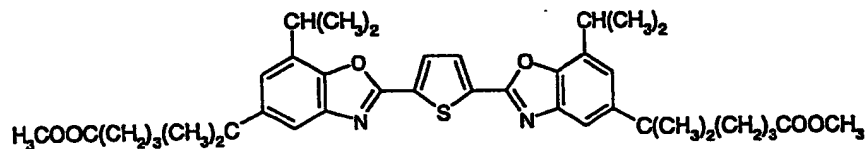
R₉, R₁₀, R₁₁ und R₁₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, tert-Butyl, -COO-C₁-C₂₀-Alkyl oder α,α-Dimethylbenzyl sind.

Besonders bevorzugt sind



worin R₁₅ entweder CH₃ oder CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃ bedeutet.

Weitere bevorzugte optische Aufheller Verbindungen sind



Optische Aufheller Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und vielfach im Handel, z. B. unter der Marke "UVI-TEX" von Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz, erhältlich.

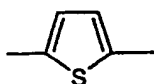
Ganz besonders bevorzugt ist UVI-TEX OB (Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz).

Die optischen Aufheller (c) werden den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zweckmäßigerweise in einer Menge von 0.05% bis 2.0%, bevorzugt von 0.2% bis 1.0%, zugesetzt.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) eine Verbindung der Formel I, worin R₁ und R₂

Phenyl bedeuten und R_3 mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl ist, oder enthaltend als Komponente (b) ein Gemisch aus einer Verbindung der Formel I worin R_1 und R_2 Phenyl bedeuten und R_3 mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl ist, und einer Verbindung der Formel II, worin R_4 Wasserstoff, R_5 Hydroxy bedeutet und R_6 und R_7 für C_1 - C_4 -Alkyl stehen oder zusammen einen Cyclohexylring bilden; als Komponente (c) eine Verbindung der Formel III, worin X für einen Rest

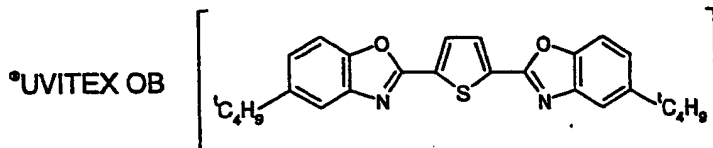
5



steht, R_{10} und R_{12} Wasserstoff sind und R_9 und R_{11} jeweils für tert-Butyl stehen; und als Komponente (d) ein Titandioxid-Pigment.

Insbesondere bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend

15



20

und eine 1 : 1 Mischung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon;

•UVITEX OB und 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid;

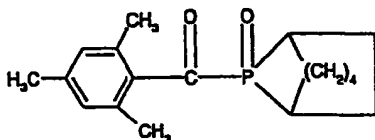
25

•UVITEX OB und eine 1 : 1 Mischung von (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid und (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton;

•UVITEX OB und eine 1 : 1 Mischung von (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-ethoxy-phenyl-phosphinoxid und (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton; und

•UVITEX OB und eine 1 : 1 Mischung von

30



35

und (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton.

Die ungesättigten Verbindungen (a) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate.

40

Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylen-glykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloyl-ethyl)isocyanurat.

45

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

55

Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

60

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder

65

Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolethantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrylat, Pentaerythrittriacyrylat, Pentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritdiacyrylat, Dipentaerythrittriacyrylat, Dipentaerythrittetraacyrylat, Dipentaerythritpentaacyrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat, Tripentaerythritoctaacyrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, 1,4-Butandiolitaconat, Sorbittriacyrylat, Sorbittetraacyrylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrylat, Sorbithexaacyrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacyrylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diamino-cyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-trismethacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von länger-kettigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acryl-nitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5–95 Gew.-%, vorzugsweise 10–90 Gew.-% und besonders 40–90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000–2 000 000, bevorzugt 10 000–1 000 000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrat. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche kein Bindemittel enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch geeignet in oxidativ trocknenden Systemen, wie sie z. B. im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, 296–328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976) beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens ein Pigment (d), d. h. sie enthalten ein oder mehrere verschiedene Pigmente, z. B. ein- bis drei oder ein oder zwei Pigmente. Es kann sich in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um anorganische oder organische Pigmente handeln. Schwarz-, Weiß- oder Buntpigmente können verwendet werden. Beispiele für Pigmente sind Weißpigmente vom Rutil-Typ wie [®]RTC-2 von Tioxide, Carbon Black, wie [®]Special Black 250 von Degussa, Diketopyrrolo-pyrrole, wie [®]Irgazin DPP Red Bo von Ciba Spezialitätenchemie, Isoindolinone, wie [®]Irgazin Yellow 3RLTN von Ciba Spezialitätenchemie, Arylamide, wie [®]Irgalite Yellow Gu von Ciba Spezialitätenchemie, Cu-Phthalocyanine, wie [®]Irgalite Blue GLNF von Ciba Spezialitätenchemie oder Cu-Phthalocyanine (halogeniert) wie [®]Irgalite Green GLNnew von Ciba Spezialitätenchemie.

Bevorzugt wird ein Weißpigment, z. B. vom Titandioxid-Typ, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Komponente (d) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten das oder die Pigmente (d) üblicherweise in Mengen von 5% bis 50%, z. B. von 10% bis 50%.

Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive (e) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z. B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluß des Luftsauerstoffes während der Polymerisation können Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zugesetzt werden, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z. B. solche vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-striazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden. Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethyl-hexyloxy)-carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyl-ethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5-(2-methoxycarbonyl-ethyl)-2'-hydroxyphenyl]benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.
3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.
4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.
5. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylamino-propyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.
8. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpenta-erythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-penta-erythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isocetyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-ditert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (e) Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoessäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstoffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Cointiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z. B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren als weitere Additive (e) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z. B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (e) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP 245639 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als weitere Additive (e) auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z. B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (e) sind - je nach Verwendungszweck - Füllstoffe, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufshilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US 5013768 beschrieben.

Die Wahl der Additive (e) richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (e) sind dem Fachmann geläufig und werden in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wäßrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10 000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP 12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP 33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 41125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE 29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr Photoinitiatoren der Formel I und II zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit weiteren bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Gemische mit weiteren Benzophenonderivaten, Acetophenonderivaten, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, wie z. B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, dimeren Phenylglyoxalaten, Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan, Benzoylperoxide (geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben) oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z. B. $(\eta^6$ -Isopropylbenzol) $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat.

Im Falle des Einsatzes der Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z. B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, verwendet.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator oder die Photoinitiatorgemische (b) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Photoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weißlack, z. B. für Holz oder Metall, als Pulverlacke, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärter Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polymeren, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln, z. B. Kontaktlinsen, oder Implantaten.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften verwendet werden, wie sie z. B. in der DE 197 00 064 und EP 678534 beschrieben sind.

Die Photoinitiatoren können als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Lacken verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein pigmentierter Lack, enthaltend eine wie vorstehend beschriebene Zusammensetzung, insbesondere eine weißpigmentierte Zusammensetzung, sowie die Verwendung einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung als Beschichtung oder Lack, insbesondere Weißlack.

In Lacken werden häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die außerdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten, verwendet. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die Eigenschaften des Lackfilmes maßgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne daß ein Lösungsmittel verwendet werden muß.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem für strahlungshärtbare Pulverlacke verwendet werden. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren, wie z. B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Ein radikalisch UV-härtbarer Pulverlack kann durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylamiden (z. B. Methylacrylamidoglycolatmethylester) und einem radikalischen Photoinitiator, wie beispielsweise im Vortrag "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceedings, Radtech Europe 1993 von M. Wittig und Th. Gohmann beschrieben, formuliert werden. Ebenso können radikalisch UV-härtbare Pulverlacke durch Mischen von ungesättigten Polyesterharzen mit festen Acrylaten, Methacrylaten oder Vinylethern und einem Photoinitiator (bzw. Photoinitiatorgemisch) formuliert werden. Die Pulverlacke

können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE 42 28 514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weiße oder farbige Pigmente enthalten. So kann z. B. vorzugsweise Rutil-Titaniumdioxid bis zu Konzentrationen von 50 Gew.-% eingesetzt werden, um einen gehärteten Pulverlack mit gutem Abdeckungsvermögen zu erhalten. Das Verfahren beinhaltet normalerweise elektrostatisches oder tribostatisches Aufsprühen des Pulvers auf das Substrat, wie z. B. Metall oder Holz, Aufschmelzen des Pulvers durch Erwärmen und, nachdem ein glatter Film entstanden ist, Strahlenhärten des Überzugs mit ultravioletem und/oder sichtbarem Licht, z. B. mit Quecksilbermitteldrucklampen, Metallhalogenidlampen oder Xenonlampen. Ein besonderer Vorteil der strahlenhärtbaren Pulverlacke im Vergleich zu den entsprechenden thermisch härtbaren liegt darin, daß die Fließzeit nach dem Aufschmelzen der Pulverpartikel wahlweise hinausgezögert werden kann, um die Bildung eines glatten hochglänzenden Überzugs zu gewährleisten. Im Gegensatz zu thermisch härtbaren Systemen können strahlenhärtbare Pulverlacke ohne den unerwünschten Effekt der Lebensdauerverkürzung so formuliert werden, daß sie bei niedrigeren Temperaturen schmelzen. Aus diesem Grund sind sie auch geeignet als Überzüge für wärmeempfindliche Substrate, wie z. B. Holz oder Kunststoffe.

Die Pulverlackformulierungen können neben den Photoinitiatoren auch UV-Absorber enthalten. Entsprechende Beispiele sind vorstehend unter den Punkten 1.-8. aufgeführt.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylcelylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanone, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxypropionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggießverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfaßt im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 100 µm, z. B. 20 mm oder 0,02 bis 10 cm, bevorzugt 0,02 bis 2 cm.

Große Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, zu deren Herstellung die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch verwendet werden können, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis oder zur Lackierung von Automobilen.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfasergelege, oder auch beispielsweise Pflanzenfasern [vgl. K.-P. Mieck, T. Reussmann in Kunststoffe 85 (1995), 366-370 oder V. Narayanan, A.B. Scranton, Trends in Polymer Science 1997 (5), 12, 415], das mit der lichterhärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP 7086 beschrieben sind, einsetzbar. Solche Massen sind beispielsweise Feinschichtharze, an die hohe Anforderungen bezüglich der Härtingsaktivität und Vergilbungsresistenz gestellt werden, faserverstärkte Formstoffe, wie z. B. plane, längs- oder quergewellte Lichtplatten. Verfahren zur Herstellung von solchen Formstoffen, wie z. B. Handauflegeverfahren, Faserspritz-, Schleuder- oder Wickelverfahren, sind z. B. von P.H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", Seite 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1967, beschrieben. Gebrauchsgegenstände, die beispielsweise nach diesem Verfahren hergestellt werden können sind Boote, beidseitig mit glasfaserverstärktem Kunststoff beschichtete Span- oder Tischlerplatten, Rohre, Sportgeräte, Dachbeschichtungen, Behälter usw. Weitere Beispiele für Form-, Tränk- und Überzugsmassen sind UP-Harz-Feinschichten für glasfaserhaltige Formstoffe (GFK), z. B. Wellplatten und Papierlamine. Papierlamine können auf Harnstoff- oder Melaminharzen basieren. Die Feinschicht wird vor der Laminatherstellung auf einem Träger (z. B. einer Folie) erzeugt. Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen können auch für Gießharze oder zur Einbettung von Gegenständen, z. B. von Elektronikteilen usw., verwendet werden. Darüberhinaus können sie auch zur Auskleidung von Hohlräumen und Rohren eingesetzt werden. Zur Härtung werden Quecksilbermitteldrucklampen verwendet, wie sie in der UV-Härtung üblich sind. Von besonderem Interesse sind aber auch weniger intensive Lampen, z. B. vom Typ TL 40W/03 oder TL 40W/05. Die Intensität dieser Lampen entspricht etwa dem Sonnenlicht. Es kann auch direktes Sonnenlicht zur Härtung eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Verbundmasse in einem angehärteten, plastischen Zustand von der Lichtquelle entfernt und verformt werden kann.

Danach erfolgt die vollständige Aushärtung durch weitere Belichtung.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis ca.

- 600 nm (UV-Gebiet). Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine große Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruck-strahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäßem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Nach dieser Methode können z. B. lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen weisen überraschend gute Durchhärtungseigenschaften auf.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

- Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Druckfarben, Pulverlacken, Druckplatten, Klebern, Dentalmassen, Verbundmassen, Glasfaserkabelbeschichtungen, Siebdruckschablonen, zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten mittels Stereolithographie, bzw. entsprechende Verfahren zur Herstellung.

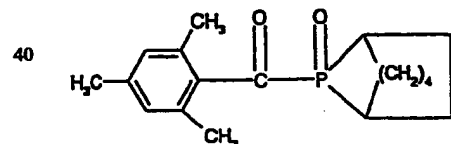
Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 als Beschichtung oder Lack, insbesondere Weißlack, und Siebdruckfarbe, insbesondere weiße Siebdruckfarbe.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist, sowie die gehärtete Zusammensetzung als solche.

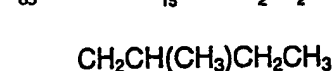
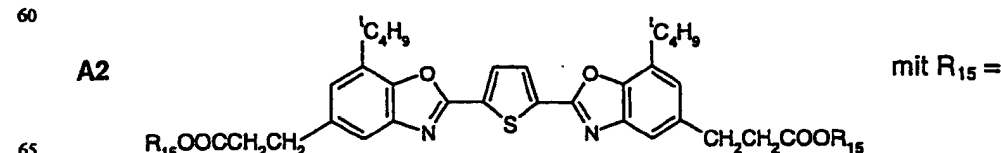
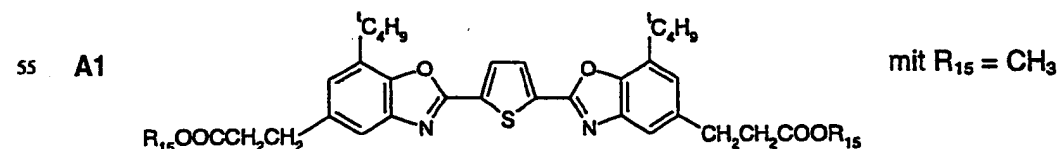
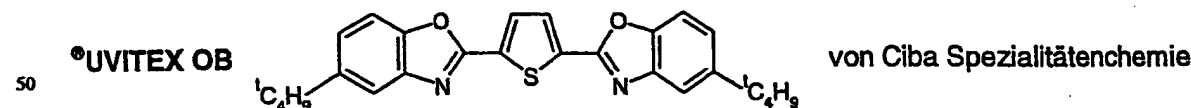
- Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

In den Beispielen werden die folgenden Photoinitiatoren verwendet:

- P1 ist eine 1 : 1 Mischung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon
 P2 ist 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid
 P3 ist eine 1 : 1 Mischung von (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid und (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton
 P4 ist eine 1 : 1 Mischung von (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-ethoxy-phenyl-phosphinoxid und (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton
 P5 ist eine 1 : 1 Mischung von



- 45 und (1-Hydroxycyclohexyl)-phenyl-keton.
 In den Beispielen werden folgende optische Aufheller eingesetzt



Beispiel 1

Härtung eines Epoxyacrylat-Weißlack

Es wird ein Weißlack folgender Zusammensetzung hergestellt
 65% Epoxyacrylat (*Ebecryl 604, der Firma UCB, Belgien)
 10% Hexandioldiacrylat
 25% Titandioxid (Rutil-Typ, *RTC-2, der Firma Tioxide, Frankreich).

In diese Formulierung werden jeweils 3% Photoinitiator und 0,5% optischer Aufheller *UVITEX OB, Ciba Spezialitätenchemie, Schweiz) eingearbeitet. Mit einer 150 µm Spaltrakel werden Schichten auf hell grundierte Spanplatten aufgetragen. Die Belichtung erfolgt mit zwei 80 W/cm Quecksilbermitteldrucklampen (UV-Prozessor von AETEK, USA) bei Bandgeschwindigkeiten von 10 m/min und 20 m/min. Nach der Belichtung werden von den kratzfesten und durchgehärteten Schichten die Pendelhärten (PH) nach König (DIN 53 157) in [s] und die Yellowness Indices (ASTMD 1925-88) bestimmt. Die Schicht wird als durchgehärtet angesehen, wenn die Unterseite der nach der Bestrahlung vom Untergrund abgelösten Schicht trocken ist. Je höher die Werte der Pendelhärte, desto besser gehärtet ist die bestrahlte Beschichtung. Je niedriger der Yellowness Index (YI) Wert, desto geringer ist die Vergilbung der gehärteten Schicht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Photoini- tiator	optischer Aufheller	Bandgeschwindigkeit 10 m/min		Bandgeschwindigkeit 20 m/min	
		PH	YI	PH	YI
P1		46	3.2	nicht durchgehärtet	
P1	*UVITEX OB	116	1.6	56	0.0
P2		48	4.0	nicht durchgehärtet	
P2	*UVITEX OB	139	3.5	84	1.7

*UVITEX OB von Ciba Spezialitätenchemie

Beispiel 2

Härtung eines Polyesteracrylat-Weißlack

Es wird ein Weißlack folgender Zusammensetzung hergestellt
 67.5% Polyesteracrylat (*Ebecryl 830, der Firma UCB, Belgien)
 5.0% Hexandioldiacrylat
 2.5% Trimethylolpropantriacrylat
 25.0% Titandioxid (Rutil-Typ, *RTC-2, der Firma Tioxide, Frankreich).

Applikation, Härtung und Messung erfolgen wie im Beispiel 1 beschrieben. Die eingesetzten Photoinitiatoren, optische Aufheller und Messergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

Photoini- tiator	optischer Aufheller	Bandgeschwindigkeit 10 m/min		Bandgeschwindigkeit 20 m/min	
		PH	YI	PH	YI
P1		48	2.1	nicht durchgehärtet	
P1	*UVITEX OB	77	0.5	42	-0.9
P3		48	2.1	nicht durchgehärtet	
P3	*UVITEX OB	77	0.7	45	-0.5

Beispiel 3

Härtung eines Polyesteracrylat-Weißlackes

- Es wird ein Weißlack der in Beispiel 2 beschriebenen Zusammensetzung hergestellt. Applikation und Härtung erfolgen wie im Beispiel 1 beschrieben. Bestimmt werden jeweils der Yellowness Index und die Pendelhärte nach der Härtung bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min. Zusätzlich zum Yellowness Index und der Pendelhärte wird jedoch auch die maximal härtbare freie Schichttiefe (FS) bestimmt. Dazu wird ein Tropfen der zu härtenden Formulierung auf einen Untergrund aufgebracht und bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min bestrahlt. Dann wird die gehärtete Schicht vom Untergrund abgetrennt und die Schichtdicke der gehärteten Schicht (in μm) bestimmt. Je dicker diese Schicht ist, desto besser ist die Durchhärtung der getesteten Formulierung. Außerdem wird die Anzahl der Durchläufe bei 10 m/min bestimmt, die erforderlich ist, um eine wischfeste gehärtete Schicht zu erhalten (angegeben als $\text{WF} \times 10 \text{ m/min}$). Die eingesetzten Photoinitiatoren, optische Aufheller und Messergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3

Photoini- tiator	WF $n \times 10$ m/min	optischer Aufheller (0.5%)	Bandgeschwindigkeit 5 m/min		Tropfentest FS [μm]
			PH	YI	
P3	5	-	*	2.1	41
P3	3	*UVITEX OB	80	-0.1	99
P4	5	-	*	2.0	32
P4	3	*UVITEX OB	53	-0.6	72
P5	6	-	*	2.1	30
P5	3	*UVITEX OB	59	0.1	105

* Wert nicht bestimmbar

*UVITEX OB von Ciba Spezialitätenchemie

Beispiel 4

Härtung eines Polyesteracrylat-Weißlackes

Es wird ein Weißlack der in Beispiel 2 beschriebenen Zusammensetzung hergestellt. Als Photoinitiator wird der Initiator P3 eingesetzt.

- Applikation und Härtung erfolgen wie im Beispiel 1 beschrieben. Bestimmt wird jeweils die Pendelhärte nach der Härtung bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/min. Zusätzlich zur Pendelhärte wird die maximal härtbare freie Schichttiefe (FS) wie in Beispiel 3 beschrieben, bestimmt. Die eingesetzten optischen Aufheller und die Messergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4

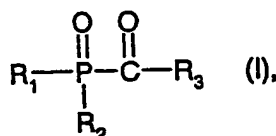
optischer Aufheller (0.5 %)	PH [s]	FS [μm]
*Uvitex OB	123	110
A1	116	105
A2	128	106

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Zusammensetzung enthaltend
 - (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

- (b) als Photoinitiator mindestens eine Mono-, Bis- oder Trisacylphosphinoxidverbindung oder eine Mischung von solchen Verbindungen mit einer α -Hydroxyketon-, α -Aminoketon- oder/und Benzoinderivatverbindung
 (c) mindestens einen optischen Aufheller, und
 (d) mindestens ein Pigment.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Mono-, Bis- oder Trisacylphosphinoxidverbindung ein Verbindung der Formel I

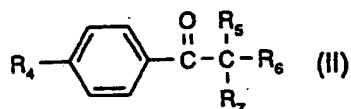


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl, durch Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_7 - C_8 -Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder C_5 - C_{12} -Cycloalkyl darstellen, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und C_5 - C_{12} -Cycloalkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio und/oder C_1 - C_8 -Alkoxy substituiert sind oder R_1 und R_2 -COR₃ bedeuten;

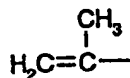
R_3 unsubstituiertes oder ein- oder fünffach mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, C_1 - C_{12} -Alkylthio und/oder Halogen substituiertes Phenyl ist; ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die α -Hydroxyketon-, α -Aminoketon- oder Benzoinderivatverbindung eine Verbindung der Formel II

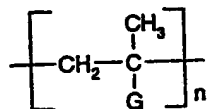


ist, worin

R_4 für Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₈, Morpholino, SCH₃, eine Gruppe



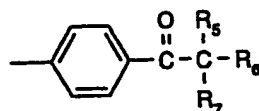
oder eine Gruppe



steht;

n einen Wert von 2 bis 10 hat;

G für den Rest



steht;

R_5 Hydroxy, C_1 - C_{16} -Alkoxy, Morpholino, Dimethylamino oder -O(CH₂CH₂O)_m- C_1 - C_{16} -Alkyl darstellt;

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl, Benzyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder -O(CH₂CH₂O)_m- C_1 - C_{16} -Alkyl, bedeuten, oder R_6 und R_7 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

m für eine Zahl von 1-20 steht;

wobei R_5 , R_6 und R_7 nicht alle gleichzeitig C_1 - C_{16} -Alkoxy oder O(CH₂CH₂O)_m- C_1 - C_{16} -Alkyl bedeuten; und R_8 Wasserstoff,



ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, durch ein oder mehrere nicht aufeinanderfolgende O-Atome un-

terbrochenes C_2-C_{18} -Alkyl, durch Phenyl substituiertes C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, Biphenyl oder C_5-C_{12} -Cycloalkyl darstellen, wobei die Reste Phenyl, Naphthyl, Biphenyl und C_5-C_{12} -Cycloalkyl unsubstituiert oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkylthio und/oder C_1-C_8 -Alkoxy substituiert sind bedeuten; und

5 R_3 unsubstituiertes oder ein- oder fünffach mit C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_1-C_{12} -Alkylthio und/oder Halogen substituiertes Phenyl ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1-C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis fünffach mit Halogen, C_1-C_8 -Alkyl, C_1-C_8 -Alkylthio und/oder C_1-C_8 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

10 6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel I R_3 zwei- oder dreifach mit C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin in den Verbindungen der Formel II R_4 für Wasserstoff, $-OCH_2CH_2OR_8$, Morpholino oder SCH_3 steht;

R_5 Hydroxy, C_1-C_{16} -Alkoxy, Morpholino oder Dimethylamino darstellt;

15 R_6 und R_7 unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl, Benzyl oder C_1-C_{16} -Alkoxy bedeuten, oder R_6 und R_7 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden;

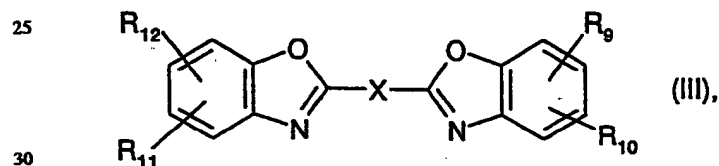
wobei jedoch R_5 , R_6 und R_7 nicht alle gleichzeitig C_1-C_{16} -Alkoxy sind; und

R_8 Wasserstoff ist.

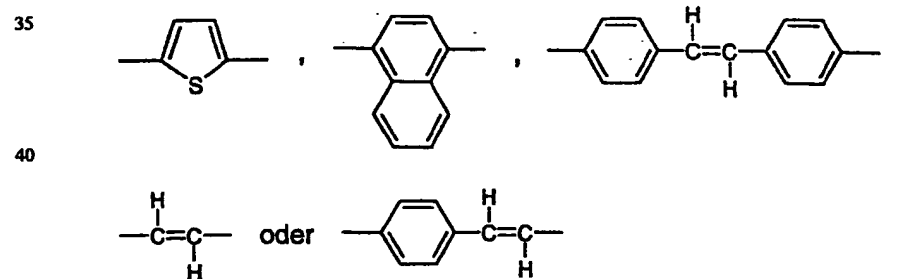
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Pigment (d) ein Weißpigment, insbesondere Titandioxid, ist.

20 9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der optische Aufheller (c) eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Pyrazoline, Stilbene, Triazine, Thiazole, Benzoxazole, Xanthone, Triazole, Oxazole, Thiophene und Cumarine ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Komponente (c) eine Verbindung der Formel III ist



worin
X für eine Gruppe

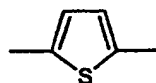


steht; und

R_9 , R_{10} , R_{11} und R_{12} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl, durch $-COO-C_1-C_8$ -Alkyl substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, $-COO-C_1-C_{20}$ -Alkyl oder α,α -Dimethylbenzyl sind.

50 11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) eine Verbindung der Formel I, worin R_1 und R_2 Phenyl bedeuten und R_3 mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl ist, oder enthaltend als Komponente (b) ein Gemisch aus einer Verbindung der Formel I worin R_1 und R_2 Phenyl bedeuten und R_3 mit C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl ist, und einer Verbindung der Formel II, worin R_4 Wasserstoff, R_5 Hydroxy bedeutet und R_6 und R_7 für C_1-C_4 -Alkyl stehen oder zusammen einen Cyclohexylring bilden; als Komponente (c) eine Verbindung der Formel

55 III, worin X für einen Rest



steht, R_{10} und R_{12} Wasserstoff sind und R_9 und R_{11} jeweils für tert-butyl stehen; und als Komponente (d) ein Titan-dioxid-Pigment.

12. Pigmentierter Lack, enthaltend eine Zusammensetzung nach Anspruch 1.

65 13. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 als Beschichtung oder Lack, insbesondere Weißlack, und Siebdruckfarbe, insbesondere weiße Siebdruckfarbe.

14. Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

DE 199 07 957 A 1

15. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 beschichtet ist.

16. Gehärtete Zusammensetzung nach Anspruch 1.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -